

反応性高分子ナノシートに関する研究

著者	角 裕子
号	3400
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10097/8672

氏 名 角 裕 子
授 与 学 位 博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日 平成 17 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目 反応性高分子ナノシートに関する研究
指 導 教 員 東北大学教授 宮下 徳治
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 宮下 徳治 東北大学教授 栗原 和枝
東北大学教授 正田 晋一郎

論 文 内 容 要 旨

近年ボトムアップ型のナノテクノロジーへの応用を目指し、超分子、有機薄膜、金属微粒子などのナノメートルサイズの材料を集積・組織化し、バルク材料にはない新たな機能の開発が期待されている。これらのナノ材料を秩序正しく集積・組織化する過程では、ナノスケールで厳密に空間制御することが重要な課題となっている。そこで本研究では有機超薄膜作製技術のひとつである Langmuir-Blodgett (LB) 法にて作製した約 2 nm 厚の反応性高分子ナノシートを自在に固体基板上に集積し、この反応性を利用したナノ表面の機能化を目的とした。

第 1 章 緒言

本論文の緒言として、有機ナノ薄膜の作製技術および有機ナノ薄膜を用いたナノ表面の機能化についての本研究の背景について概説した。

第 2 章 側鎖末端にアミノ基を有する高分子ナノシートの作製および機能団導入

N-ドデシルアクリルアミドとの共重合により側鎖の末端に反応性基としてスクシニル基、アミノ基を有する共重合体を合成し、その水面上単分子膜および LB 法により作製された反応性高分子ナノシートの特性について詳細に検討した。スクシニル基、アミノ基の導入率は 7% から 22% まで調製された。 π -A 等温線の測定から、いずれの共重合体も等温線の鋭い立ち上がりと高い崩壊圧を示し、安定な水面上単分子膜を形成することが分かった。また、この水面上単分子膜の固体基板上への累積比がほぼ 1 であることから、安定な LB 膜を形成していることも明らかになった。次に、pDDA-DADOO ナノシートの膜厚を X 線回折法により測定したところ、DADOO の導入率に伴いナノシート 1 層あたりの膜厚が増加した。このことから、DADOO ユニットは下部水相中に存在し、固体基板上に移しとられる際に高分子ナノシートの親水—親水面に挟み込まれ、膜厚が増加したと考えられる。

以上のように構造解析された反応性高分子 pDDA-DADOO ナノシートを用い、浸漬法による高分子ナノシートへの機能団の導入について検討した。蛍光プローブとして、アミノ基との反応性が高いフルオレセインイソ

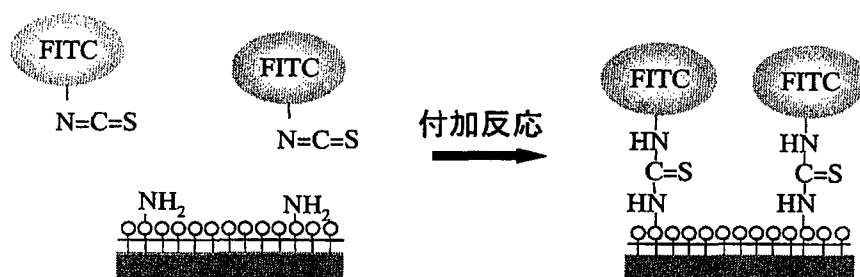


図1 pDDA-DADOOナノシート中のアミノ基とFITCの反応

チオシアネート (FITC)を用いて反応機構を詳細に検討した。蛍光スペクトルの経時変化から、pDDA-DADOO ナノシートと FITC の反応は約 10 分で完了することが示された。また蛍光強度の累積層数依存性から、FITC は表面のナノシート約 2 層分に入り込みアミノ基と反応することができるが、それ以降の内側のナノシートには密にパッキングされたアルキル鎖に遮られ、反応できないことが明らかになった。次に DADOO 含有率を変化させて FITC の導入率を見積もったところ、その蛍光強度は DADOO の導入率約 10%で飽和した。FITC 分子の大きさを考慮すると、FITC はナノシート中に比較的密に導入されていることが示された。以上の結果より、高分子ナノシート中のアミノ基が高い反応性を有していることが実証された。次に反応前後の pDDA-DADOO ナノシートの FT-IR スペクトル測定によると、浸漬後のスペクトルでは 3550 cm^{-1} 付近のフリーのアミノ基 (-NH_2) のピークが減少し、 3180 cm^{-1} 付近に新しくできた結合 (-NH-CS-) のピークが現れた。また、 2000 cm^{-1} 付近に未反応のイソチオシアネート (-N=C=S) のピークが見られないことから FITC が化学結合によってナノシート内に導入されていることが明らかとなった。

これらの結果をもとに、高分子ナノシート積層方向への FITC の導入も試みた。導入された FITC の蛍光強度は累積層数の増加と共に直線的に増加し、高分子ナノシートの平面方向および積層方向に均一に導入されていることが証明された。また蛍光顕微鏡観察によっても FITC が均一に導入されている様子が観察された。この FITC を導入した高分子ナノシートの pH センサーへの応用の可能性についても検討した。ナノシートの発光強度は pH 5 – 9 の範囲において、大きい pH 依存性を示した。また、このナノシートは蛍光顕微鏡で観察することができ、2 次元平面情報の可視化にも成功した。

以上の結果から反応性 pDDA-DADOO ナノシートを用いてナノスケールの機能性超薄膜をテラレーメイドに調製できるものと期待できる。

第3章 反応性高分子ナノシートを用いたナノコーティングフィルムの構築

末端にエポキシ基を持つ(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン (エポキシシラン)で修飾した固体基板上にアミノ基を持つ pDDA-DADOO ナノシート単分子膜を LB 法にて積層し、両者の化学結合を利用して固体基板上に不溶性ナノコーティングフィルムを構築した。

まず接触角によるコーティングフィルムの評価を行った。エポキシシランで処理された固体表面の接触角は約 50° を示す。この基板に pDDA-DADOO 単分子膜を LB 法にて親水側から累積すると基板の接

触角は約 95°まで上昇し、クロロホルム中での超音波洗浄後も高い接触角を維持した。さらに X 線光電子分光法 (XPS) による表面解析を行った。XPS の N 1s ピークは単分子膜にのみ由来するピークであるから、このピークの有無によって単分子膜の存在が簡単に確認できる。エポキシシランで処理された基板の XPS スペクトルでは N 1s のピークは見られないが、pDDA-DADOO 単分子膜累積後の基板では N 1s のピークが出現した。また、超音波洗浄後も N 1s ピークは消失しなかった。また、参照試料として用いた反応性をもたない pDDA 単分子膜ではこのような接触角の上昇や XPS の N 1s のピークは、超音波洗浄後には観察されなかった。以上の結果は、pDDA-DADOO ナノシートとエポキシシランの界面反応により、pDDA-DADOO ナノシートが固体基板上に固定されたためと考えられる。

固体基板上に固定された pDDA-DADOO ナノシートの平滑性を原子間力顕微鏡 (AFM) にて観察したところ、ナノスケールでの平滑性を有していることが確認された。また、熱安定性について評価したところ、pDDA-DADOO の T_g (約 110~130°C) 以上に加熱してもナノスケールでの平滑性を維持しており、熱安定性が大きく改善された。

以上の結果で示された有機溶媒耐性、平滑性、熱安定性は実際のデバイスに有利な特性である。基板に固定化された pDDA-DADOO ナノシート単分子膜をノンラビングの液晶配向膜として応用した。液晶セル中に注入された液晶は均一なホメオトロピック配向をとり、外部電場の印加によりその配向をホモジニアスへと変化させた。よって選択的な電場の印加により液晶ディスプレイとして機能させることに成功した。

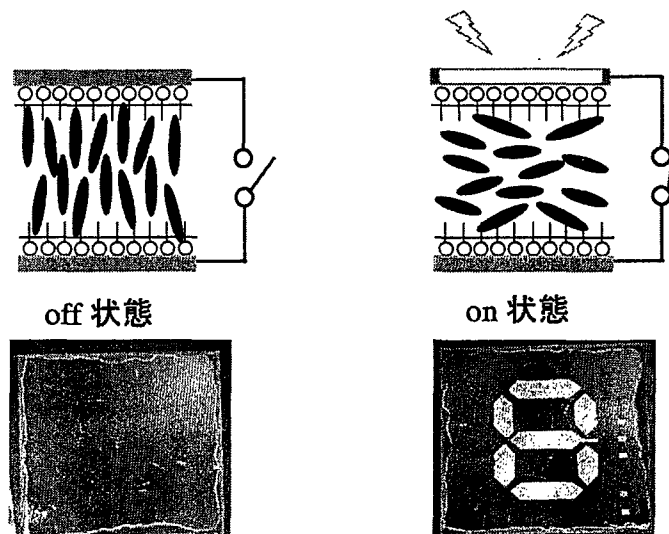


図2 pDDA-DADOO ナノシートを液晶配向膜として用いた液晶ディスプレイ

第4章 反応性高分子ナノシートを用いた3次元構造体の構築

光架橋性高分子ナノシートと光反応性シランカップリング剤の2つの光反応性材料の組み合わせを利用して、3次元ナノ構造体を作製した。光架橋性高分子ナノシート、pDDA-M 共重合体は DDA と光架橋性のメタクリル基を持つユニットから合成された。pDDA-M 共重合体の π -A 等温線測定および累積比から、pDDA-M は安定な水面上単分子膜を形成し、LB 法にてその単分子膜を固体基板上に積層できることが明らかとなった。

積層した pDDA-M ナノシートが 240 nm 付近の波長の UV 光を吸収すると、pDDA-M ナノシート中のメタクリル基がナノシート層間およびナノシート層内での光架橋反応を引き起こす。一方、基板表面の修飾に用いた光反応性シランカップリング剤、BP silane では、BP のカルボニル基が 240 nm 付近の波長の UV 光を吸収すると、近傍の化合物からの水素原子引き抜き反応を引き起こす。したがって、BP シ

ランで修飾された基板の上に pDDA-M ナノシートを積層し UV 光を照射すると、UV 光によって誘起された両者の光反応により、pDDA-M ナノシート多層膜が基板上に固定される。BP 基板の上の pDDA-M ナノシートの光反応速度を UV スペクトル変化で調査した(70 mW の deep UV 光使用)。UV 光の照射時間に対する pDDA-M ナノシートの吸光度変化(at 196 nm)を調査したところ、基板の BP とその近傍の pDDA-M ナノシートの界面反応は約 2 分で、ナノシート内の光架橋反応は約 10 分で完了することが示された。したがって、pDDA-M ナノシート多層膜は約 10 分で基板上に固定されることが示された。

得られた結果をもとに、UV 光照射によるフォトリソグラフィを行った。UV 光が照射された領域では、pDDA-M ナノシートはクロロホルムやトルエンなどの極性溶媒に可溶である。一方、UV 光が照射された領域では pDDA-M ナノシートの光反応が引き起こされ、良溶媒へ不溶になる。この良溶媒への溶解度差を利用してクロロホルム中で現像を行い、ネガ型のパターンを得た。得られたパターンは基板に強固に固定されているため、そのパターンの上にナノシートの積層、UV 光照射、現像の操作を繰り返すことで、多段階パターンを作製した。作製した多段階パターンを光学顕微鏡、および AFM で観察したところ、はじめに作製したパターンを乱すことなく順番に上に積み上げられている様子が確認された。さらにこれらのパターンはナノスケールで膜厚が制御されているため、それぞれの膜厚に応じた干渉色が観察された。また、それぞれのパターニング過程において、膜厚、大きさ、形、位置、そして干渉色などを自在に選択することができる。以上の結果から、この 3 次元構造体の作製技術は、より複雑でかつ独創的な 3 次元ナノデバイスを高分子材料で自在構築する手法となりうる。

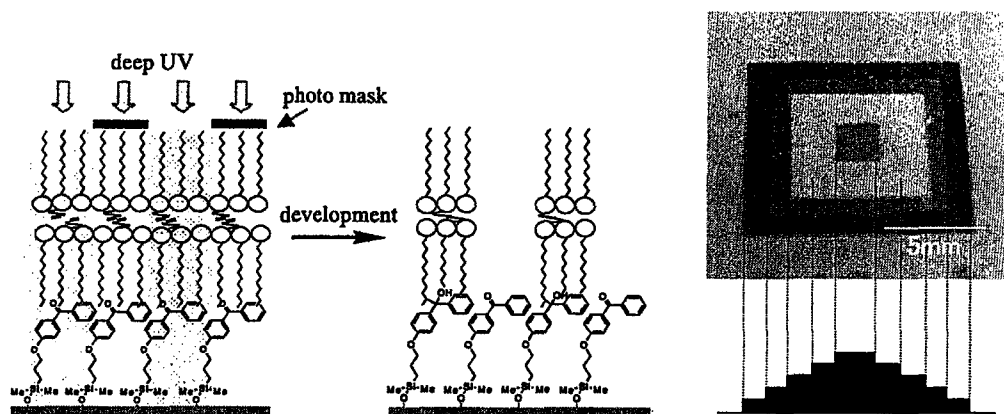


図3 pDDA-Mナノシートの光架橋反応と多段階パターニングを用いた3-Dピラミッド構造

第5章 総括

以上のように、反応性高分子ナノシート単分子膜および多層膜を固体基板上に固定することにより、2次元から3次元ナノ構造体の構築へと展開した。この3次元構造体の作製技術は、より複雑でかつ独創的な3次元ナノデバイスを高分子材料で自在構築する優れた手法となりうる。

論文審査結果の要旨

近年ボトムアップ型のナノテクノロジーへの応用を目指し、超分子、有機薄膜、金属微粒子などのナノメートルサイズ of 材料を集積・組織化し、バルク材料にはない新たな機能の開発が期待されている。これらのナノ材料を秩序正しく集積・組織化する過程では、ナノスケールで厳密に空間制御することが重要な課題となっている。本論文は、有機超薄膜作製技術のひとつである Langmuir-Blodgett (LB) 法にて作製した反応性高分子ナノシートを自在に固体基板上に集積し、この反応性を利用したナノ表面の機能化について検討した研究成果をまとめたものであり、全編 5 章より構成されている。

第 1 章では緒言として、本研究の背景について述べている。

第 2 章では、側鎖末端にアミノ基を有する反応性高分子ナノシートの作製および機能団導入について述べている。優れた反応性基としてアミノ基をもつ反応性高分子ナノシートを作製し、高分子ナノシート中へ蛍光色素を導入している。蛍光色素の発光をプローブとして用いることで反応速度、色素の分散性などを詳細に検討し、蛍光色素を導入した高分子ナノシートを pH センサーとして応用している。pH 変化を蛍光顕微鏡で観察することが可能となり、高分子ナノシート内部や界面といった特殊な場における 2 次元情報の可視化に成功している。

第 3 章では、反応性高分子ナノシートを用いたナノコーティングフィルムの作製について述べている。エポキシ環を有するシランカップリング剤で修飾した基板上にアミノ基を導入した反応性高分子ナノシート単分子膜を転写し、両者間での界面反応により単分子膜の固定化を行っている。固体基板上に強固に固定化された単分子膜の化学的・熱的安定性、また表面平滑性について XPS 測定および AFM により評価を行っている。さらに得られたナノシートをノンラビングの液晶配向膜として応用している。注入された液晶分子は高分子ナノシートのアルキル鎖の配向に誘起され、基板に対して垂直に配向しているが、このセルに外部電場を印加すると液晶分子は基板に対し平行配向することを確認している。したがって、外部電場により明/暗視野のスイッチングが得られている。

第 4 章では、反応性高分子ナノシートを用いた 3 次元構造体の構築について述べている。第 3 章で得られた知見を積層膜の固定化へと応用し、2 次元から 3 次元ナノ構造体の作製へと展開している。光反応性のベンゾフェノンをもつシランカップリング剤で基板を修飾し、その上に光架橋性の二重結合を持つ高分子ナノシート多層膜を積層している。この多層膜へ UV 光を照射すると、高分子ナノシート内の光架橋およびベンゾフェノンと高分子ナノシート界面の光反応が起こり、積層膜が基板上に強固に固定化されている。また、多段階フォトリソグラフィにより、 z 方向へパターンを積み重ねることが可能であり、3 次元ナノ構造体の作製に成功している。作製されたパターンは各々の膜厚がナノスケールで制御されているため、膜厚に対応する干渉色をもつ構造体が得られている。

第 5 章では本論文の研究成果を総括している。

以上要するに本論文は、反応性高分子ナノシートを作製し、高分子ナノシートを用いた界面の機能化および 3 次元構造体の作製方法を見いだした研究であり、高分子化学および材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。